

METHOD OF PREPARING COATING MATERIALS

Publication number: JP8503721 (T)

Publication date: 1996-04-23

Inventor(s):

Applicant(s): THE FERRO CORPORATION

Classification:

- international: B05D1/00; B01F3/00; B01J3/00; B05D1/02; C08J3/215; C09D5/03; C09D5/46; B05D1/00; B01F3/00; B01J3/00; B05D1/02; C08J3/20; C09D5/03; C09D5/46; (IPC1-7): C09D5/03; B05D1/00; C08J3/215; C08L101/00

- European: B01F3/00P; B01J3/00S; B05D1/02C; C09D5/03

Application number: JP19930511274T 19931027

Priority number(s): WO1993US10289 19931027; US19920970401 19921102

Also published as:

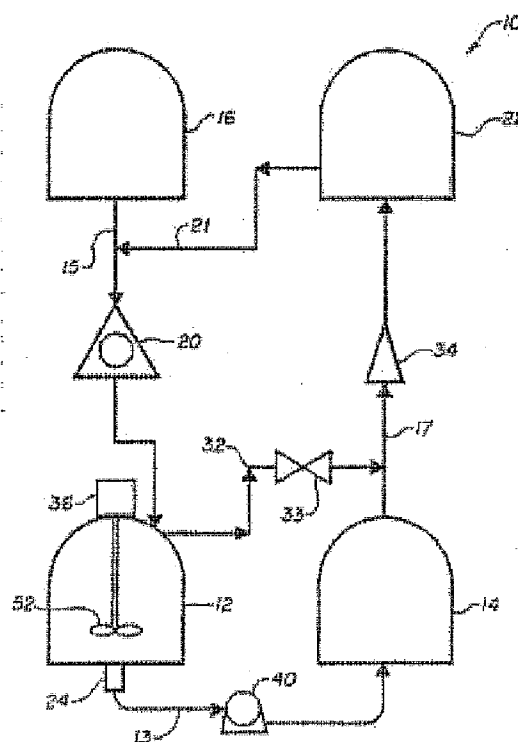
WO9409913 (A1)
CA2145626 (A1)
AU678788 (B2)
AU5540694 (A)
MX9306825 (A1)

more >>

Abstract not available for JP 8503721 (T)

Abstract of corresponding document: **WO 9409913 (A1)**

The present invention provides a new and improved method of producing coating materials comprising the steps of providing a first organic material which is solid at room temperature, providing a second organic material which is solid at room temperature and which is substantially different in chemical composition from the first organic material, providing a source of supercritical fluid (16), providing a first container (12) having a mechanical agitator (52), providing a second container (14), introducing the first and second organic materials and the supercritical fluid into the first container and mechanically agitating such materials and the supercritical fluid, and discharging the contents of the first container (12) into the second container (14) so as to collect substantially all of the first and second organic materials in the second vessel, the second container being maintained at a lower pressure than the first container.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-503721

(43) 公表日 平成8年(1996)4月23日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	片内整理番号	F I
C 0 9 D 5/03	P N A	7211-4 J	
B 0 5 D 1/00		7415-4 F	
C 0 8 J 3/215		9350-4 F	
// C 0 8 L 101:00			

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平6-511274
(86) (22) 出願日 平成5年(1993)10月27日
(85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)5月2日
(86) 国際出願番号 PCT/US93/10289
(87) 国際公開番号 WO94/09913
(87) 国際公開日 平成6年(1994)5月11日
(31) 優先権主張番号 07/970,401
(32) 優先日 1992年11月2日
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 フェロー コーポレイション
アメリカ合衆国 オハイオ州 44114-
1183 クリーブランド レイクサイド ア
ベニュー 1000
(72) 発明者 マンデル フレデリック エス
アメリカ合衆国 オハイオ州 44022 シ
ャグリッ フォールス ハスキンス ロー
ド 16532
(72) 発明者 グリーン チャールズ ディー
アメリカ合衆国 オハイオ州 44236 ハ
ドソン オルデ ファーム レイン 2354
(74) 代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗装材料の製造方法

(57) 【要約】

本発明は、塗装材料を製造する改善された新規な方法を提供する。本発明方法においては、常温で固体である第1有機材料を使用し、常温で固体であって前記第1有機材料とは化学的組成が実質的に異なる第2有機材料を使用し、超臨界流体源(16)を使用し、機械的攪拌機(52)を具えた第1容器(12)を使用し、第2容器(14)を使用し、前記第1容器に前記第1および第2の有機材料のほか前記超臨界流体を導入し、前記有機材料と前記超臨界流体とを機械的にかきまぜ、次いで前記第1容器(12)の内容物を、該第1容器より低い圧力に維持されている前記第2容器(14)内に排出して、前記第1および第2の有機材料の実質的にすべてを前記第2容器内に捕集する。

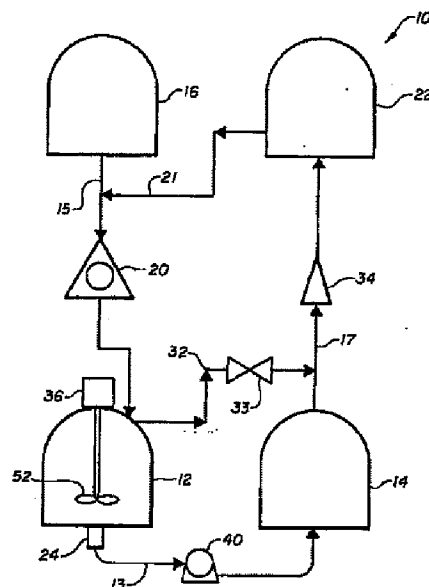


FIG. 1

【特許請求の範囲】

1. 塗装用粉体を製造するに当り、

(A) 常温で固体である第1有機材料、および常温固体であって前記第1有機材料とは化学的組成が実質的に異なる第2有機材料を含有する出発材料を使用し；

(B) 超臨界流体源を使用し；

(C) 機械的攪拌機をを具えた第1容器を使用し；

(D) 第2容器を使用し；

(E) 前記出発材料および前記超臨界流体を前記第1容器内に導入し、前記出発材料と前記超臨界流体とを機械的にかきまぜて前記出発材料によって形成された均一な混合物を生成し；

(F) 前記第1容器の内容物を、前記第1容器より低い圧力に維持した第2容器内に排出して前記均一な混合物の実質的に全てを捕集することを特徴とする塗装材料の製造方法。

2. 前記(E)工程中、前記第1容器を前記第1有機材料および前記第2有機材料の両方の融点より低い温度に維持することを特徴とする請求項1記載の方法。

3. 前記(F)工程中、前記超臨界流体の少なくとも一部分を、再使用のために、前記第2容器から捕集することを特徴とする請求項1記載の方法。

4. 前記超臨界流体の少なくとも一部分を、再使用のために、前記第1容器から捕集することを特徴とする請求項1記載の方法。。

5. 粉体混和物を製造するに当り、

(A) 第1容器および第2容器を使用し；

(B) 前記第1容器に、常温で固体である2種以上の固体有機成分を含有する

出発材料を装入し；

(C) 前記第1容器にCO₂ガスを、前記第1容器が約10重量%～約90重量%の前記CO₂および約10重量%～約90重量%の前記出発材料を収容するように供給し、前記CO₂を約15℃～約160℃の前記第1容器の温度に維持し；

(D) 前記第1容器内の前記出発材料と前記CO₂とを機械的に混合し；

(E) 前記CO₂と前記出発材料との混合物を、前記第1容器から、約0 kg/cm² (0 psi) ~ 約35.2 kg/cm² (5000 psi) の内圧および約-85℃ ~ 約200℃の温度に維持した前記第2容器内に排出することを特徴とする塗装材料の製造方法。

6. 前記(D)工程後に、前記出発材料および前記CO₂を、前記第2容器に導入する前に、噴霧ノズルに通すことを特徴とする請求項5記載の方法。

7. 前記(E)工程後の前記出発材料は気泡体を含有しており、前記(D)工程中前記CO₂は約38.7 kg/cm² (550 psi) ~ 約49.2 kg/cm² (7000 psi) の圧力で前記第1容器内に存在していることを特徴とする請求項6記載の方法。

8. さらに、(F) 前記第2容器内に存在する前記気泡体を微粉砕する工程を行うことを特徴とする請求項7記載の方法。

9. 前記出発材料は顔料、充填剤および増量剤からなる群から選択した少なくとも1種の材料を含有していることを特徴とする請求項5記載の方法。

10. 前記(D)工程中、前記CO₂ガスを、前記第1有機材料のT_gより約5℃低い温度から前記第1有機材料のほぼ融点までの温度に維持することを特徴とする請求項5記載の方法。

11. 前記第1有機材料は樹脂であり、前記第2有機材料は硬化剤であり、前記(D)工程中前記CO₂を、前記硬化剤と前記樹脂との反応が実質的に生じない温度に維持することを特徴とする請求項10記載の方法。

12. 前記(D)工程中、前記CO₂を約20℃ ~ 約150℃の温度および約66.8 kg/cm² (950 psi) ~ 約35.2 kg/cm² (5000 psi) の圧力に維持することを特徴とする請求項5記載の方法。

13. 前記(D)工程中、前記CO₂を約75.9 kg/cm² (1080 psi) ~ 約30.9 kg/cm² (4500 psi) の圧力および約31℃ ~ 約100℃の温度に維持することを特徴とする請求項5記載の方法。

14. 前記(E)工程中、前記第2容器を約-18℃ ~ 約160℃の温度および

約 7.0 kg/cm^2 (100 psi) ~ 約 14.1 kg/cm^2 (2000 psi) の圧力に維持することを特徴とする請求項5記載の方法。

15. 前記(E)工程中、前記第2容器を約 0°C ~ 約 130°C の温度および約 10.5 kg/cm^2 (150 psi) ~ 約 70.3 kg/cm^2 (1000 psi) の圧力に維持することを特徴とする請求項5記載の方法。

16. 前記工程(D)中、前記 CO_2 を、該 CO_2 が超臨界流体を含有するような温度および圧力に維持することを特徴とする請求項5記載の方法。

17. 前記工程(E)中、前記出発材料と前記 CO_2 との前記混合物を噴霧ノズルに通すことを特徴とする請求項5記載の方法。

18. 前記工程(E)中、前記 CO_2 と前記出発材料との混合物を、平行に配置された多数の噴霧ノズルを有するヘッダーに通すことを特徴とする請求項17記載の方法。

19. 前記気泡体が粒子の凝集物であることを特徴とする請求項7記載の方法。

20. 前記(D)工程中、前記第1容器には、常温常圧において前記第1有機材料または前記第2有機材料を認められる程度溶解することができる溶媒を実質的に全く存在させないことを特徴とする請求項5記載の方法。

21. 前記第1有機成分は、樹脂、硬化剤および安定剤からなる群から選択した物質であることを特徴とする請求項5記載の方法。

22. (A) 第1容器を配管によって第2容器に連結し；

(B) 前記第1容器に出発材料を装入し；

(C) 前記第1容器に CO_2 ガスを供給し、前記第1容器内の前記 CO_2 を、該 CO_2 が超臨界流体を含有するような温度および圧力に維持し；

(D) 前記超臨界流体と前記 CO_2 とを、約1分~約480分の間かきまぜ；

(E) 前記 CO_2 および前記出発材料を、約 0.0254 mm (0.001インチ) ~ 約 25.4 mm (1インチ) のオリフィス直径を有する噴霧ノズルに通して移送し、次いで前記 CO_2 および前記出発材料を、前記第1容器より低い圧力に維持されている前記第2容器内に排出することによって製造された塗装用粉体。

【発明の詳細な説明】

塗装材料の製造方法

技術分野

本発明は塗装材料、特に塗装用粉体に関するものである。塗装用粉体は製造された物体に装飾的および／または機能的な皮膜または仕上を付与するのに使用される。特に、本発明は塗装用粉体を製造する際に超臨界流体のようなプロセス媒体を使用する改善された新規な方法に関するものである。

背景技術

塗装用粉体（工業分野では粉体塗料としても知られている）は、物体に保護皮膜を設けるのに使用される微細粉子混合物である。このような粉体は、熱可塑性または熱硬化性の高分子樹脂材料、顔料、架橋剤、触媒、流動助剤（flow aid）およびその他の物質を含有する。

現在、塗装用粉体は、一般的に、該粉体を被塗装物体に、静電粉体噴霧装置または流動床塗装装置を使用して被着させることにより使用される。静電法では、塗装用粉体を空気流中に分散させ、高電圧界に通し、ここで粉体粒子に静電荷を帯びさせる。帯電した粉体粒子は、普通常温である被塗装物体に引き寄せられ、該物体上に堆積する。次いで、この物体を炉に入れる。粉体は炉内で溶融し、次いで硬化し、物体上に皮膜を形成する。流動床を使用する場合には、被塗装物体は塗装用粉体の硬化温度より高い温度に加熱される。次いで、この加熱された物体を、空気中で流動化されている塗装用粉体の雲のなかに通す。塗装用粉体は、高温の物体と接触すると、溶融し、次いで硬化する。一般的に、塗装用粉体は、膜厚約0.020～0.127mm（0.8～50ミル）の皮膜を作るのに使用される。

一般的に、塗装用粉体は、先ず粉体を形成する種々の構成成分（例えば、ベース樹脂、硬化剤、顔料、流動助剤）を乾式混合することにより製造される。次いで、この混合物を二軸スクリー押出機のような適当な溶融ミキサに供給し、こ

こで温度を上昇して（例えば、約121.1～204.4℃（250～400°F）に）構成成分を溶融状態で混合する。次いで、前記押出機によって作られた

溶融混合物を冷却ローラによって冷却し、機械的にフレーク状にする。最後に、このフレーク状物質を空気分級式ミルで約20～50 μm の平均粒度まで粉砕する。

従来の塗装用粉体製造方法はいくつかの欠点を有する。例えば、押出機における高温処理は、硬化剤の早期反応または高分子樹脂の分解を引き起こす。さらに、従来方法によって製造される粒子は大きさが大幅に変動する傾向があり、これにより望ましくない大粒子および小粒子を分離するために篩分けおよび／またはサイクロンによる分離のような種々の粒子分離技術を使用する必要がある。そこで、望ましくない大きさを有する粒子を粉砕または廃棄することが必要になる。従来方法は組成の均一でない粒子を生成することがある。例えば、ある粒子は過剰の顔料を含有し、他の粒子は少なすぎる顔料を含有していることがある。また、従来方法は、1回に混合できる原料量に限界があるという欠点を有する。特に、最も普通の処理装置は、乾式混合操作中に、約907kg(2000ポンド)の材料を取り扱うことができるにすぎない。

発明の要旨

本発明は、従来の製造技術より明確に優れた種々の利点を有する塗装用粉体の改善された新規な製造方法を提供する。特に、本発明方法は一層均一な大きさおよび均質な組成を有する粒子を生成することができる。また、本発明方法は一層低い温度で行われるので、プロセス中に硬化剤の望ましくない反応または高分子樹脂の分解が実質的に生起しない。従って、本発明方法では、従来の押出機タイプのプロセスでは熱過敏性のために使用するのに不適當であった樹脂および硬化剤を使用することができる。さらに、従来のバッチの大きさより著しく大きいバッチを製造することができる。また、本発明方法によって製造される塗装用粉体は、従来技術の塗装用粉体と比較して、形状が一層「球形」に近い粒子から成る。一般的に、球形粒子は静電法にとって好ましい。その理由は、球形粒子が最大装入量対質量比(charge to mass ratio)を達成することかできるからである。

本発明は、第1の好適例において、常温(23℃)で固体である第1固体有機材料、常温で固体であるが前記第1固体有機材料とは化学組成が実質的に異なる

第2固体有機材料、超臨界流体源、機械的攪拌機を具えた第1容器、および第2容器を使用する。第1および第2の固体有機材料を超臨界流体と共に第1容器に導入し、次いで機械的にかきまぜる。次いで、第1容器の内容物を、第1容器より低い圧力に維持されている第2容器中に排出する。

第1固体有機材料は高分子樹脂であるのが好ましく、第2固体有機材料は硬化剤または第2樹脂であるのが好ましい。超臨界流体は二酸化炭素であるのが好ましい。ここに「有機材料」とは、炭素(C)と炭素との結合を有する任意の材料を意味する。第1容器には、常温(23℃)常圧(1気圧)において、第1および第2の固体有機材料を認められる程度溶解することができる溶媒を実質的に全く存在させないのが好ましい。

以下に、本発明の上述の特徴および他の特徴を一層詳細に説明する。以下の説明は本発明のある具体例を詳細に示すものであるが、これらの具体例は本発明の原理を使用することができる種々の手段のうちの若干を示しているにすぎない。

図面の簡単な説明

添付図面において：

図1は本発明方法の実施に使用するのに適当な装置の略線図である。

詳細な説明

図1に、本発明の新規な方法の実施に使用する装置10を示す。特に、図示するように、一次圧力容器12は配管13によって受け容器14に連結されている。配管15によってガス源16は圧力容器12に連結されている。ガス源16からのガスは圧縮機または液体ポンプ20を使用して圧力下に容器12に供給するのが好ましい。受け容器14は配管17によって戻りタンク22に連結されている。戻りタンク22は配管21によってガス源16に連結されている。

圧力容器12は、好ましくはその底部24に、圧力容器12の内容物の受け容器14内への排出を容易にするための弁24を具えている。圧力容器12の頂部

近くには配管32の入口が設けられ、配管32は配管17に連結されている。配管32には制御弁33が設けられている。配管17には圧縮機34が設けられ、圧縮機34は圧力容器12または受け容器14から流出するガスを圧縮し、戻り

タンク22に移送する作用をする。

圧力容器12は、該容器に材料を装入することができるようにする密封可能な開口または入口、および圧力容器12の内容物を機械的にかきまぜ攪拌するための機械的攪拌装置36を具える。また、受け容器14も該容器内に収容されている材料から試料を採取するかあるいは前記材料を取り出すことができるようにする密封可能な開口または入口を具える。容器12および14の両方に、開閉に手工具を必要としない迅速開放ブリーチロック (quick-opening, breech-lock) 装置を装着するのが好ましい。また、容器12は、該容器を加圧した後に、容器12への少量材料 (例えば、顔料) の迅速な添加を容易にするための供給口を有するある型式の弁装置を具えるのが好ましい。さらに、容器14は該容器からの材料の迅速な排出を容易にするためのある型式の移送装置を具えるのが好ましい。

圧力容器12および受け容器14はステンレス鋼製であるのが好ましい。しかし、他の材料から作られた容器、例えば、ニッケル被覆炭素鋼製容器または他の適当な化学的に不活性な挿入部材あるいは裏張りを有する炭素鋼製容器を使用することができる。

本発明においては、先ず製造しようとする塗装用粉体の出発材料を圧力容器12に装入することによって、装置10を使用する。次いで、圧力容器12を密封し、単離する。次いで、ガス源16からのガスを、容器12内が適当な圧力になるまで、配管15を経て容器12に供給する。臨界温度は、容器12を加熱すること、液体/ガス流を該液体/ガス流が流入する際に加熱すること、容器12をかきまぜること、あるいはこれらを組み合わせることにより達成することができる。容器12内の圧力および温度によってガスは超臨界流体または他の適当なプロセス媒体に転化する。約 24.6 kg/cm^2 (350 psi) \sim 約 1406 kg/cm^2 ($20,000 \text{ psi}$) の圧力を使用することができる。 CO_2 のようなガスを使用する場合には、約 38.7 kg/cm^2 (550 psi) \sim 約 492 kg/cm^2 (7000 psi)、好ましくは約 66.8 kg/cm^2 (950 psi) \sim 約 352 kg/cm^2 (5000 psi)、一層好ましくは約 75.9 kg/cm^2 (1080 psi) \sim 約 309 kg/cm^2 (4500 psi) の圧力を使用する。特定の使用圧力が容器12の温度および特

定の使用ガスのような変動因子の関数であるのは勿論である。

容器12を加圧した後に、攪拌装置36を付勢し、出発材料と超臨界流体とを十分に混合する。容器12は内部温度が約 -85°C ～約 200°C である。 CO_2 を使用する場合には、約 15°C ～約 160°C 、好ましくは約 20°C ～約 150°C 、一層好ましくは約 31°C ～約 100°C の温度を使用する。特定の使用温度が使用ガス、出発材料の組成、使用圧力および装置の構造のような変動因子の関数であるのは勿論である。容器12は高分子樹脂のような被処理材料の融点より低い温度に維持するのが好ましい。容器12内の温度は、少なくとも1種の被処理材料の T_g （すなわち、ガラス転移温度）より約 5°C 低い温度から少なくとも1種の被処理材料のほぼ融点までの範囲内であるのが好ましい。無定形材料の場合には、「融点」は該材料が完全に流体になる温度を意味する。超臨界流体は大部分の材料の T_g を低下させる。

容器12内を所望の温度にするために、容器12に熱交換器または他の適当な加熱／冷却手段を装着することができる。

容器12内で出発材料を約1～約480分、好ましくは5～約300分、一層好ましくは約30～約240分の間混合する。

出発材料を十分に混合した後に弁24を開き、圧力容器12内に最初に収容されていた出発材料の実質的に全てが受け容器14（容器14は容器12より低い圧力に維持されている）内に移送されてしまうまで、弁24を開放位置に維持する。実質的に全ての出発材料が移送されてしまった後に、弁33を開いて容器12を減圧し、ガスを戻りタンク22内に流入させる。次いで、配管21を経てガスを配管15に移送し、ガスを再使用のために利用できるようにする。

固体材料を受け容器14に移送している間、容器14を圧力容器12より低い一定の圧力に維持するのが好ましい。従って、ガスおよび出発材料を極めて大きい流量で受け容器14に流入させるのが好ましい。容器14は約 -85°C ～約 220°C 、好ましくは約 -18°C ～約 160°C 、一層好ましくは約 0°C ～約 130°C の温度に維持する。容器12の場合と同様に、容器14内を所望の温度に維持

するために、熱交換器または他の冷却／加熱手段が必要になることがある。容器

14は、被処理材料の融点より低い温度に維持するのが好ましい。容器14は約 0 kg/cm^2 ～約 352 kg/cm^2 (5000 psi)、好ましくは約 7.0 kg/cm^2 (100 psi)～約 141 kg/cm^2 (2000 psi)、一層好ましくは約 10.5 kg/cm^2 (150 psi)～約 70.3 kg/cm^2 (1000 psi)の圧力に維持する。この場合にも、容器14内の特定の使用温度および使用圧力は、特定の使用ガス、出発材料の組成および装置の構造のような変動因子の関数である。

配管13の長さはできる限り短くするのが好ましい。配管13には受け容器14の直前に多数のノズルを有するヘッダー40を配置するのが好ましく、これらのノズルからガスおよび/または超臨界流体および出発材料が噴霧される。ヘッダー40は受け容器14内または受け容器14の直ぐ隣りに配置するのが好ましい。材料を噴霧するために任意の数のノズルを使用することができる。適当なノズルの選定が、容器12内の使用圧力、所望の粒度、流量、被処理材料、および使用ガスのような種々のパラメータの関数であるのは勿論である。

噴霧ノズルは、約 0.0254 mm (0.001 インチ)～約 25.4 mm (1 インチ)、好ましくは約 0.127 mm (0.005 インチ)～約 12.7 mm (0.5 インチ)、一層好ましくは約 0.25 mm (0.01 インチ)～約 2.54 mm (0.1 インチ)のオリフィス開口を有する。可能性のある適当な噴霧ノズルの例としては、米国イリノイ州ウイートン所在のスプレイング・システムス (Spraying Systems) 社から市販されている液圧噴霧ノズルがある。

攪拌装置36は電気モータ50を具え、これによりミキサ52を駆動させる。ミキサ52は任意の数の従来の混合装置を具えることができる。適当なミキサの選定がモータ50の大きさ、被混合材料、容器12の構造、使用ガスおよび容器12内の使用圧力のような種々のパラメータの関数であるのは勿論である。適当なミキサの例としては、米国インディアナ州ニューアルバニー所在のインドコ (Indco) 社から市販されているカウルス羽根 (Cowles blade) ミキサがある。また、ピッチ付羽根タービンミキサ、高効率タービンミキサ、ディスク型タービンミキサ、直線羽根 (straight-blade) タービンミキサ、アンカー型羽根車ミキサおよびらせん型羽根車ミキサのような他の型式の混合羽根を使用することができる。

さらに、容器12では2個以上の混合羽根を使用することができる。例えば、反対方向に回転する1対の離間したタービン羽根車ミキサを使用することができる。さらに、例えば、アンカー型羽根車ミキサを2基のタービン羽根車ミキサと併用することができる。本発明方法では分配および分散の両作用をする混合を行うのが好ましい。

本発明方法では種々のプロセス媒体（液体および気体）を使用する。しかし、プロセス媒体は超臨界状態を達成できるものであるのが好ましい。ここに、「超臨界流体」とは、特定の温度および圧力において、気体または液体のいずれの性質も示さない物質を意味する。本発明方法において使用するのに適した可能性のある超臨界流体の例としては、二酸化炭素、水、亜酸化窒素、メタン、エタン、エチレン、プロパン、ペンタン、ベンゼン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、クロロトリフルオロメタンおよびモノフルオロメタンのような種々のフルオロカーボン、トルエン、ピリジン、シクロヘキサン、デカリン (decalin; デカヒドロナフタリンの商品名)、シクロヘキサノール、*o*-キシレンおよびテトラリンがある。これらの化合物の臨界特性を下表に示す。本発明方法では、これらの化合物をそれ自体としてあるいは組み合わせて使用する。さらに、アセトン、ケトンまたはエーテルのような溶媒を下表に示す化合物と併用することができる。しかし、一般的にこのような溶媒を使用するのは望ましくない。

化合物	臨界温度 (°C)	臨界圧力 (気圧)
CO ₂	31.3	72.9
H ₂ O	374.15	218.3
N ₂ O	36.5	71.7
メタン	-82.1	45.8
エタン	32.28	48.1
エチレン	9.21	49.7
プロパン	96.67	41.9
ペンタン	196.6	33.3
ベンゼン	288.9	48.8

メタノール	240.5	78.9
エタノール	243.0	63.0
イソプロパノール	235.3	47.0
イソブタノール	275.0	42.4
クロロトリフルオロメタン	28.0	38.7
モノフルオロメタン	44.6	58.0
トルエン	320.0	40.6
ピリジン	347.0	55.6
シクロヘキサン	280.0	40.2
デカリン	391.0	25.8
シクロヘキサノール	356.0	38.0
o-キシレン	357.0	35.0
テトラリン	446.0	34.7

本発明方法において使用するのに特に好適な1つの化合物は二酸化炭素(CO₂)である。二酸化炭素が好ましい理由は、二酸化炭素が不燃性であり、価格が妥当であり、本発明方法で使用する温度および圧力において塗装用粉体の製造に用いられる諸成分から容易に分離または除去できるからである。従って、塗装用粉体を被着させた際に欠陥の原因となる残留CO₂は完成製品中に存在していない。しかし、特定のプロセスにおいて使用される特定のガスは、ガスの入手容易性、価格、安全に関する事項、作業圧力および温度のような因子によって変わる。

任意の数のプロセス媒体を使用して、本発明の原理に従って塗装用粉体を製造することができる。しかし、一般的に、操作温度および圧力においてプロセス媒体に可溶性である出発材料を使用しないよう注意する必要がある。特に、出発材料がプロセス媒体に可溶性である場合には、出発材料を、プロセス媒体貯蔵タンク22に移送されて失われることなく、受け容器14に移送することは不可能であり、これは極めて望ましくない結果である。

本発明方法において使用するのに適当な出発材料の例としては、PVCホモポ

リマー樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、セルロース エステル、ポリエステル樹脂、エチレン-クロロトリフルオロエチレン樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリ硫化フェニレン樹脂のような熱可塑性ベース樹脂、およびエポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ヒドロキシカルボキシ官能性熱硬化性ポリエステル樹脂、アクリル樹脂のような熱硬化性ベース樹脂がある。また、熱硬化性ベース樹脂を使用する場合には、ジシアナミド型、フェノリック (phenolic) ホルムアルデヒド、ポリアミン型、TGIC、 β -ヒドロキシ アルキルアミド型、テトラメトキシメチル グリコールウリルおよびグリシジル官能性アクリル樹脂のような硬化剤を使用することができる。また、ポリアクリル酸エステル、シリコン、ワックスおよび酪酸酢酸セルロースのような流れ調整剤を使用することができる。熱可塑性樹脂を使用する場合には、スチレン無水マレイン酸およびジブチルタレート (di-butyl thalate) のような可塑剤を使用することができる。また、テトラキス (メチレン (3, 5-ジ-tert-ブチルーヒドロキシーヒドロシナメート)) 亜鉛化合物、錫化合物およびポリオールのような安定剤を使用することができる。また、硫酸バリウムおよび炭酸カルシウムのような増量剤または体質顔料を使用することができる。塗装用粉体によって生成する皮膜に色、不透明性および他の外観上の性質を付与するために、無機および有機の両顔料を含有させることができる。

CO₂ガスを使用する場合には、CO₂約10重量%~約90重量%および出発材料約90重量%~約10重量%、好ましくはCO₂約15重量%~約85重量%および出発材料約85重量%~約15重量%、一層好ましくはCO₂約20重量%~約80重量%および出発材料約80重量%~約20重量%となるように、CO₂を容器12に装入するか、CO₂を容器12内で使用する。

製造操作後に、容器14内の材料は大きさのそろった均一な粒子が集まったものになる。大きすぎる粒子または粒子凝集物 (気泡体 (foam)) が容器14内に存在している場合には、これらの粒子を粉碎して容易に所望の大きさにすることができる。

本発明の範囲内の塗装用粉体の製造方法を次の実施例について説明する。この実施例は例示のためのものであって、本発明はこの例に限定されるものではない。

。特記しない限り、部およびパーセントはすべて重量基準であり、温度はすべて摂氏の温度（℃）である。本発明の理解を助けるために、図1の装置を参照して次の実施例を説明する。

実施例

下記の出発材料の混合物を圧力容器12に装入した。容器12は内径381mm（15インチ）の113.6リットル（30ガロン）ステンレス鋼製容器であった。

成分	重量%
樹脂 ¹	56.1
安定剤 ²	0.10
顔料 ³	1.1
硬化剤 ⁴	4.5
流れ調整剤 ⁵	0.2
増量剤 ⁶	38.0

¹ アラルダイト (Araldite, 商品名) 3010 ポリエステル樹脂

² アノックス (Anox, 商品名) PP18 安定剤

³ TiO₂

⁴ TGIC (トリグリシジルイソシアヌレート)

⁵ ポリエチレン ホモポリマー

⁶ バライト1-プフィッツナー (BaSO₄)

次いで、圧力容器12に二酸化炭素源16からの二酸化炭素を、容器12内の圧力が約197 kg/cm² (2800 psi) (80℃) に達して二酸化炭素が超臨界流体になるまで、満たした。二酸化炭素源16としては、約-18℃の温度および約21.1 kg/cm² (300 psi) の圧力に維持されている標準の商業用二酸化炭素源を使用した。容器12内をCO₂ 70重量%および出発材料30重量%にするのに十分な量の出発材料を容器12内で使用した。容器12を適切に単離した後に、攪拌装置36を使用して出発材料と超臨界流体とを約60分間混合

した。高トルクの30 hp 電気モータ50および152mm (6インチ) カウルス

羽根を有するミキサ52を使用した。このミキサを圧力容器12の底から3cmの深さに保持し、約750rpmの回転速度で30分間回転させた。従来の制御装置付加熱/冷却装置を使用して混合操作中容器12内の温度を約80℃に維持した。

出発材料を均一な生成物に混合する操作が完了した際に、弁24を開き、均一な生成物をヘッダー40から受け容器14内に噴霧した。受け容器14は内径約762mm(30インチ)の454リットル(120ガロン)ステンレス鋼製容器であった。受け容器14を約21.1kg/cm²(300psi)の背圧に維持した。配管13は内径約25.4mm(1インチ)、全長約76.2mm(3インチ)であり、ヘッダー40は受け容器14内に設置した。ヘッダー40には平行に配置された6個の別個のノズルを設けた。これらのノズルはオリフィス開口0.508mm(0.02インチ)の液圧噴霧ノズルであった。受け容器14に関しては温度制御装置を使用しなかった。

生成した均一な生成物をすべて受け容器14に移送した後に、配管32および圧縮機34を使用して容器12内の二酸化炭素の圧力を充分下げ、次いで二酸化炭素を貯蔵タンク22に移送した。タンク22内の二酸化炭素は再使用することができた。圧力容器12も再使用することができた。次いで、配管17および圧縮機34を使用して受け容器14の圧力を下げ、容器14内に収容されている二酸化炭素を再使用のために貯蔵タンク22に移送した。次いで、受け容器14を開放し、均一な生成物を取り出した。均一な生成物は、容器14から取り出した際に、一般的に平均直径約40μmのフレーク状の丸味を帯びた粒子が凝集したものであった。

本発明をその好適例について説明したが、上述の説明からその種々の変形例も当業者にとって明白であると考えられる。従って、上述の本発明は請求の範囲に記載された発明の範囲内に入る種々の変形例を包含するものである。

【図1】

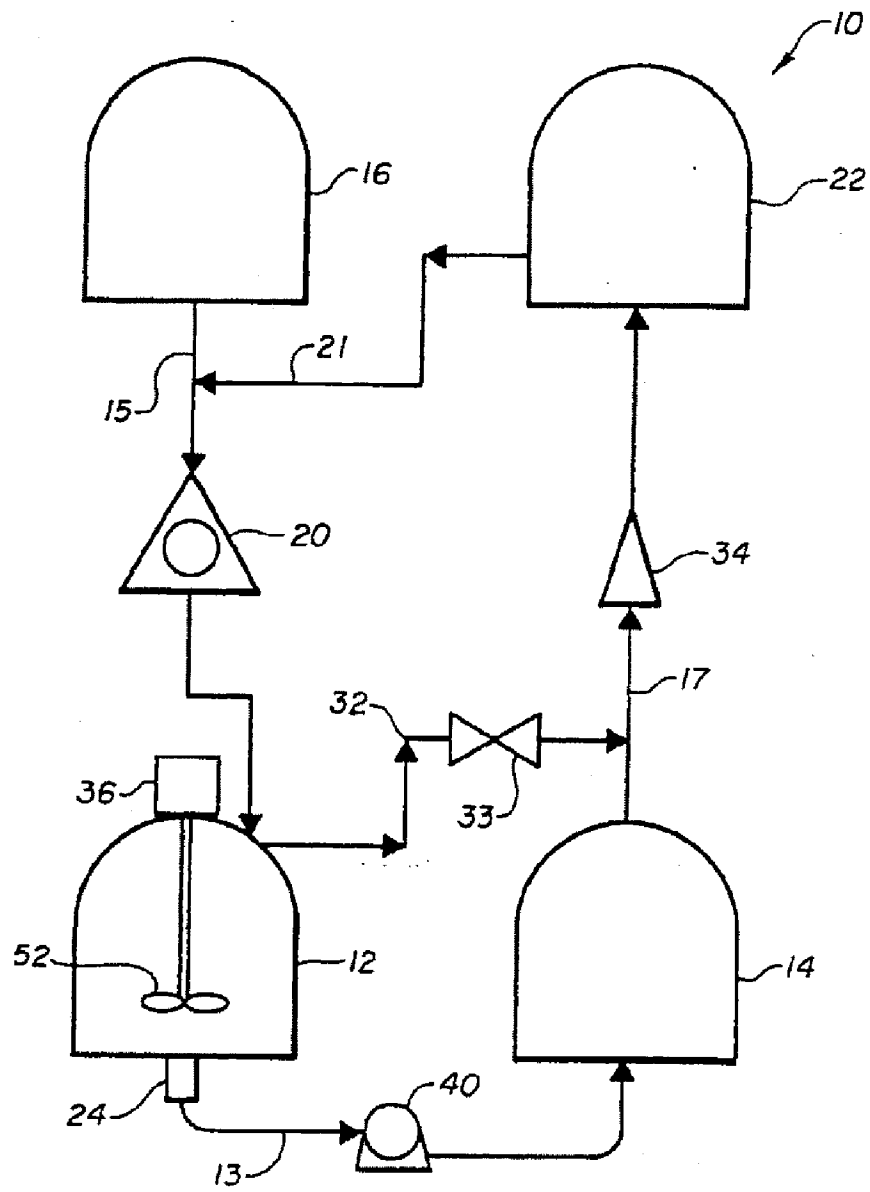


FIG. 1

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US93/10289

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(5) : B03D 1/00; C08F 6/06; C08J 3/12; C09D 167/02.

US CL : 523/307, 340, 342; 521/78, 97; 524/904; 528/501; 239/8.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 523/307, 340, 342; 521/78, 97; 524/904; 528/501; 239/8.

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US, A, 5,027,742 (LEE ET AL) 02 JULY 1991, see col. 2, line 65 to col. 3, line 21, col. 5, lines 7-23, col. 6, lines 45-69, col. 7, lines 1-8, 32-40 and 53-68, col. 8, lines 1-11 and col. 10, line 47 to col. 11, line 40.	1-22 1-22
X Y	US, A, 5,009,367 (NIELSEN) 23 APRIL 1991 see col. 5, lines 6-24 and 58-68, col. 6, lines 1-16, col. 8, line 59 to col. 9, line 50 and col. 15, lines 34-50.	1-22 1-22
Y	US, A, 4,582,731 (SMITH) 15 APRIL 1986 see col. 2, lines 6-37, col. 7, lines 48-65, col. 8, lines 24-45, Abstract and claim 10.	1-22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	* T	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
* A		document defining the general state of the art which is not considered to be part of particular relevance
* E		earlier document published on or after the international filing date
* L		document which may show doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
* O		document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
* P		document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
	* X	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
	* Y	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
	* Z	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 DECEMBER 1993

Date of mailing of the international search report

18 JAN 1994

Name and mailing address of the ISA/US
Commissioner of Patents and Trademarks
Box PCT
Washington, D.C. 20231

Authorized officer

ANDREW E.C. MERRIAM

Telephone No. (703) 308-2351

Facsimile No. NOT APPLICABLE

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)*

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US93/10289

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	Water-Borne & Higher Solids Coating Symposium, March 10-12, 1980, (COBBS ET AL), "HIGH SOLIDS COATINGS ABOVE 80% BY VOLUME, pages 176-192, see pages 177-178, 180, 184 (slide 7 and 8) and 186.	1-22 1-22

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M
C, NL, PT, SE), AT, AU, BB, BG, B
R, CA, CH, DE, DK, ES, FI, GB, HU
, JP, KP, KR, LK, LU, MG, MN, MW,
NL, NO, PL, RO, RU, SD, SE

(72)発明者 シェイベルホーファー アンソニー エス
アメリカ合衆国 オハイオ州 44203 ノ
ートン ウイルバンクス ドライブ 2986

